



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S ΣΤΗ *CYMODOCEA NODOSA*
(UCRIA) (ASCHERSON, 1870) ΚΑΙ ΣΕ ΓΕΙΤΟΝΙΚΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ
ΙΖΗΜΑΤΑ, ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΛΙΒΑΔΙΑ ΤΟΥ ΠΤΕΛΕΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ ΚΑΙ
ΓΛΥΦΑΣ ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ**

ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΓΟΥΣΙΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ



Βόλος 2017

**UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF AGRICULTURAL SCIENCE
DEPARTMENT OF ICTHYOLOGY AND AQUATIC
ENVIRONMENT**

GRADUATE BACHELOR'S THESIS

**Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S content in *Cymodocea nodosa* (UCRIA)
(ASCHERSON,1870) and in adjacent surface sediments in seagrass
of Pteleos Magnesia and Glyfa Phthiotis**

**GEORGIU KONSTANTINOS
GOUSIA EVANGELIA**

Volos, 2017

Εξεταστική Επιτροπή :

- 1. Σκόρδας Κωνσταντίνος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και υδάτινου Περιβάλλοντος (Επιβλέπων)**
- 2. Εξαδάκτυλος Αθανάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και υδάτινου Περιβάλλοντος (Μέλος)**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας σε όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στο να φέρουμε σε πέρας την παρούσα Πτυχιακή Εργασία. Ιδιαίτερα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Επιβλέποντα της εργασίας αυτής κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την πολύτιμη βοήθειά του, τη διαρκή του καθοδήγηση και τη διαρκή υποστήριξή του, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστούμε επίσης τον κ. Εξαδάκτυλο Αθανάσιο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας μέλος της εξεταστικής επιτροπής μας, για τις χρήσιμες συμβουλές του και την καθοδήγησή του καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας. Τον Δρ. Λόλα Αλέξιο, Μεταδιδάκτορα του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για τη συνεισφορά του στη συλλογή των δειγμάτων και γενικότερα για όλη τη διαδικασία σχετικά με τις καταδύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Εκφράζουμε τις ευχαριστίες μας στις οικογένειές μας για τη συμπαράσταση, βοήθεια και στήριξη καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή διπλωματική εργασία αποτελεί μια γεωχημική έρευνα στη *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια της περιοχής του Πτελεού Μαγνησίας και της Γλύφας Φθιώτιδας. Αντικείμενο της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση του περιεχόμενου των χημικών στοιχείων Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S στα επιφανειακά ιζήματα και στη *Cymodocea nodosa* αυτών των περιοχών προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για το περιεχόμενο των συγκεκριμένων στοιχείων καθώς και την πιθανή προέλευσή τους, φυσική ή ανθρωπογενής.

Οι αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή ιονισμού (ICP-MS). Η έρευνα επικεντρώθηκε σε επτά στοιχεία Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από εννέα διάφορα σημεία τόσο για τα επιφανειακά ιζήματα όσο και για το *Cymodocea nodosa* σε κάθε περιοχή.

Οι αναλύσεις των χημικών στοιχείων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

Συμπερασματικά το περιεχόμενο ασβεστίου, σιδήρου, νατρίου και μαγνησίου στο ίζημα της Γλύφας είναι αυξημένο σε σχέση με την *C.nodosa*. Επίσης, και στις δύο περιοχές δειγματοληψίας η απορρόφηση του P και S είναι ελάχιστα μεγαλύτερη στο αγγειόσπερμο σε σχέση με το ίζημα. Επιπρόσθετα, παρατηρείται στο ίζημα Γλύφας ότι οι συγκεντρώσεις πέντε στοιχείων, των Ca, Mg, Na, P και S, είναι υψηλότερες σε σύγκριση με το ίζημα της περιοχής του Πτελεού με το Ca να υπερισχύει κατά πολύ. Τέλος, παρατηρείται στα φανερόγραμμα του Πτελεού ότι τα στοιχεία K, Mg, Na,

P και S είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από ότι της Γλύφας με το K και Na να έχουν τις σημαντικότερες διαφορές.

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Γενικά.....	1
1.2 Χημικά Στοιχεία.....	1
1.2.1 Ασβέστιο.....	1
1.2.2 Σίδηρος.....	2
1.2.3 Κάλιο.....	3
1.2.4 Μαγνήσιο.....	4
1.2.5 Νάτριο.....	5
1.2.6 Φώσφορος.....	5
1.2.7 Θείο.....	6
1.3 Ιζήματα.....	7
1.4 Θαλάσσια Φανερόγαμα.....	9
1.5 Σκοπός τη εργασίας.....	12
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	13
2.1 Περιοχή έρευνας.....	13
2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού χημικών στοιχείων.....	15
2.3.1 Προσδιορισμός στοιχείων.....	15
2.3.2 Επιλογή μεθόδου ανάλυσης.....	24
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	35
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	37
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	37
ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	37
7. ABSTRACT.....	40

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Τα θαλάσσια φανερόγαμα αναπτύσσονται κοντά σε παράκτιες περιοχές όπου η ανθρωπογενής δραστηριότητα είναι πιο έντονη. Για αυτό το λόγο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για τη ρύπανση και τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων (Nienhuis, 1986; Ward, 1987; Tiller et al., 1989). Συγκεκριμένα, η *Cymodocea nodosa* έχει πολλά χαρακτηριστικά που την καθιστούν κατάλληλο βιοδείκτη, διότι βρίσκεται σε αφθονία, είναι ευρέως διαδεδομένο είδος, διαβιεί πολλά χρόνια, είναι ευαίσθητη σε συγκεκριμένες φυσικές και ανθρωπογενείς επιβαρύνσεις, είναι εύκολο να αναγνωριστεί και να γίνει δειγματοληψία (Reizoroulou & Nicolaidou, 2004).

1.2 Χημικά Στοιχεία

Τα χημικά στοιχεία, που απαντώνται σε μεγάλο ποσοστό στο περιβάλλον, είναι απαραίτητα για όλους τους οργανισμούς.

1.2.1 Ασβέστιο

Το ασβέστιο (Ca) είναι μέταλλο δισθενές με ατομικό αριθμό 20. Είναι το πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης και το τρίτο πιο άφθονο μέταλλο μετά το σίδηρο και το αλουμίνιο. Η πιο συνηθισμένη ένωση ασβεστίου στη Γη είναι το ανθρακικό ασβέστιο που βρίσκεται σε ασβεστόλιθο και τα απολιθώματα της πρώιμης θαλάσσιας ζωής. Οι ενώσεις ασβεστίου από την άλλη πλευρά χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές βιομηχανίες.

Το ασβέστιο είναι το πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στο ανθρώπινο σώμα και το πιο άφθονο μέταλλο. Τα ιόντα ασβεστίου διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στη φυσιολογία και τη βιοχημεία των οργανισμών και το κύτταρο ως ηλεκτρολύτες. Τα ιόντα ασβεστίου, εκτός των κυττάρων είναι επίσης σημαντικά για τη διατήρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των διεγερτικών κυτταρικών μεμβρανών, καθώς και για τον κατάλληλο σχηματισμό οστού.

1.2.2 Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο Fe (από τα λατινικά: ferrum) και τον ατομικό αριθμό 26. Είναι μαζικά το πιο κοινό στοιχείο στη Γη, σχηματίζοντας μεγάλο μέρος του εξωτερικού και εσωτερικού πυρήνα της Γης. Είναι το τέταρτο πιο κοινό στοιχείο του φλοιού της Γης. Ο σίδηρος υπάρχει σε ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων οξείδωσης και εμφανίζεται σε περιβάλλοντα με χαμηλό οξυγόνο, αλλά αντιδρά με το οξυγόνο και το νερό. Ο σίδηρος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη βιολογία, σχηματίζοντας συμπλέγματα με μοριακό οξυγόνο στην αιμοσφαιρίνη και μυοσφαιρίνη. Αυτές οι δύο ενώσεις είναι κοινές πρωτεΐνες μεταφοράς οξυγόνου σε σπονδυλωτά. Ο σίδηρος είναι επίσης το μέταλλο στην ενεργό θέση πολλών σημαντικών οξειδοαναγωγικών ενζύμων που ασχολούνται με την κυτταρική αναπνοή και την οξείδωση και τη μείωση των φυτών και των ζώων, καθώς και με τη φωτοσύνθεση. Είναι συνεπώς το πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, αλλά μόνο το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο του φλοιού της Γης, μετά από το οξυγόνο, το πυρίτιο και το αλουμίνιο. (Morgan W. J. & Anders E. 1980).

Ο σίδηρος εμπλέκεται σε πολλές βιολογικές διεργασίες. Είναι το πιο σημαντικό μεταβατικό μέταλλο σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. (Earnshaw & Greenwood 1997). Οι πρωτεΐνες του σιδήρου βρίσκονται σε όλους τους ζώντες οργανισμούς: αρχαία, βακτήρια και ευκαρυώτες, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων. Οι κύριοι ρόλοι των πρωτεϊνών που περιέχουν σίδηρο είναι η μεταφορά και αποθήκευση οξυγόνου, καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων (Earnshaw & Greenwood 1997).

1.2.3 Κάλιο

Το κάλιο (K), με ατομικό αριθμό 19, ανήκει στα αλκαλικά μέταλλα του περιοδικού πίνακα της πρώτης ομάδας. Είναι το όγδοο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης με συγκέντρωση 1,84 % και είναι λιθόφιλο και βιόφιλο μεταλλικό στοιχείο. Ακόμη, αποτελεί κύριο συστατικό σε πολλά πυριγενή πετρώματα και η πετρογραφική ταξινόμησή τους βασίζεται συχνά στις συγκεντρώσεις ή αφθονίες K. (Wedepohl 1978). Είναι πολύ διαλυτό στοιχείο και εμφανίζεται ως το απλό κατιόν K^+ στο φυσικό νερό. Παρόλο που είναι ένα άφθονο στοιχείο η κινητικότητά του περιορίζεται από τρεις παράγοντες.

A) Ενσωματώνεται εύκολα σε αργίλικα ορυκτά λόγω του μεγάλου μεγέθους του

B) Απορροφάται πιο δύσκολα από το Na^+ σε επιφάνειες ορυκτών αργίλου και οργανικής ύλης

Γ) Είναι σημαντικό στοιχείο στη βιόσφαιρα και απορροφάται εύκολα από τα φυτά.

Επιπρόσθετα, αποτελεί σημαντικό στοιχείο για όλους τους οργανισμούς. Στον άνθρωπο ως ηλεκτρολύτης παίζει ρυθμιστικό ρόλο στην αρτηριακή πίεση και στις

μυϊκές συσπάσεις. Επίσης, μαζί με το N και το P, είναι απαραίτητο για την επιβίωση των φυτών. Η κύρια λειτουργία του στα φυτά είναι η διατήρηση της οσμωτικής πίεσης και το μέγεθος των κυττάρων, επηρεάζοντας έτσι τη φωτοσύνθεση και την παραγωγή ενέργειας. Τα λιπάσματα είναι η κύρια ανθρωπογενής πηγή Καλίου. Οι φυσικές πηγές του φυσικά είναι πολύ πιο σημαντικές στο περιβάλλον από τις ανθρωπογενείς. (Reimann and de Caritat 1998).

1.2.4 Μαγνήσιο

Το Μαγνήσιο είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 12 και χημικό σύμβολο Mg. Πρόκειται για ένα μέταλλο αλκαλικών γαιών, το όγδοο κατά σειρά αφθονίας στο φλοιό της Γης και το ένατο γενικά στο σύμπαν. Επίσης, η μεγάλη διαλυτότητα του ιόντος του (Mg^{2+}) στο νερό το κάνει το τρίτο πιο άφθονο διαλυμένο ιόν στο θαλασσίνο νερό μετά από αυτά του νατρίου (Na^+) και του χλωρίου (Cl^-). Αυτό κάνει το θαλασσίνο νερό μια ελκυστική εμπορικά πηγή παραγωγής μαγνησίου.

Τα ιόντα του είναι απαραίτητα για όλα τα ζωντανά κύτταρα, όπου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο σημαντικών βιοχημικών λειτουργιών. Εξαιτίας της μεγάλης αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων του φωσφόρου και του μαγνησίου, τα ιόντα μαγνησίου είναι απαραίτητα για τη δημιουργία των νουκλεϊκών οξέων και συνεπώς απαραίτητα σε όλα τα κύτταρα όλων των γνωστών ζωντανών οργανισμών στη Γη. Πάνω από 300 ένζυμα απαιτούν την παρουσία ιόντων μαγνησίου για την καταλυτική δράση τους. Τα φυτά έχουν ακόμα ένα τρόπο με τον οποίο χρησιμοποιούν το μαγνήσιο. Υπάρχει στη χλωροφύλλη και η ανεπάρκειά του μπορεί να προκαλέσει καθυστερημένη πτώση των κίτρινων φύλλων, γι' αυτό κι είναι μια

κοινή πρόσθετη ύλη για τα λιπάσματα. Επίσης, παρέχει στα φυτά τη δυνατότητα να μετατρέπουν το φως σε ενέργεια. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις βοηθούν να αντιμετωπιστεί εν μέρει η φυσική σκληρότητα των μεταλλικών νερών.

1.2.5 Νάτριο

Το νάτριο είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Na (από τη λατινική λέξη *natrium*, ενώ στα αγγλικά είναι *sodium*) και ατομικό αριθμό 11. Το νάτριο είναι το 6^ο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στη λιθόσφαιρα της Γης, και μετέχει σε πολλά ορυκτά, όπως οι άστριοι, ο σοδαλίτης και ο αλίτης. Πολλά άλατα του νατρίου είναι εξαιρετικά διαλυτά στο νερό, και το νάτριο τους διαβρώνεται από τη δράση του νερού, ώστε μαζί με το χλώριο, δηλαδή ως χλωριούχο νάτριο (NaCl), να είναι τα πιο συνηθισμένα διαλυμένα στοιχεία (κατά βάρος) στους ωκεανούς της Γης.

Πολλές χημικές ενώσεις του νατρίου είναι χρήσιμες, όπως το υδροξείδιο του νατρίου για σαπωνοποίηση, το χλωριούχο νάτριο ως αποπαγωτικό μέσο και ως θρεπτικό υλικό. Το νάτριο είναι ένα ζωτικής σημασίας στοιχείο για όλα τα ζώα και για κάποια φυτά της Γης. Στα ζώα, τα ιόντα νατρίου χρησιμοποιούνται ενάντια στα ιόντα καλίου για τις αντλίες νατρίου-καλίου στις κυτταρικές μεμβράνες, επιτρέποντας τη μεταβίβαση σε νευρικές ωθήσεις, όταν το φορτίο διαχέεται. Η επακόλουθη ανάγκη των ζώων για νάτριο το ταξινομεί ως ένα διαιτητικό ανόργανο μακρομέταλλο.

1.2.6 Φώσφορος

Ο φώσφορος (αγγλικά: *phosphorus*) είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο P, ατομικό αριθμό 15. Είναι χημικό στοιχείο που βρίσκεται σε δυο κύριες

αλλομορφές, το λευκό φωσφόρο και τον ερυθρό φωσφόρο, αλλά εξαιτίας της μεγάλης του δραστηριότητας δεν έχει βρεθεί ποτέ ως ελεύθερο χημικό στοιχείο στη Γη. Ακόμη, ο P λόγω του πολύ υψηλού ιονικού δυναμικού, προσελκύει ιόντα οξυγόνου και σχηματίζει διαλυτά οξυ-ανιόντα, όπως είναι το φωσφορικό άλας (PO_4^{3-}) (Κελεπερτζής, 2010).

Ο φωσφόρος είναι απαραίτητο χημικό στοιχείο για τη ζωή. Η φωσφορική ομάδα είναι συστατικό του DNA, του RNA και του ATP, και επίσης των φωσφολιπιδίων, από τα οποία σχηματίζονται οι κυτταρικές μεμβράνες. Η χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών αποτελεί σημαντικό περιορισμό ανάπτυξης για κάποια υδάτινα οικοσυστήματα. Σε οικονομική κλίμακα η μεγάλη πλειοψηφία των φωσφορούχων ενώσεων καταναλώνονται ως λιπάσματα. Τα φωσφορούχα λιπάσματα χρειάζονται για να αναπληρώσουν το φωσφόρο που τα φυτά αφαιρούν από το έδαφος. Η ετήσια ζήτησή τους αυξάνει με διπλάσιο ρυθμό από την αντίστοιχη αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν το ρόλο κάποιων οργανοφωσφορικών ενώσεων ως απορρυπαντικά, εντομοκτόνα και αέρια νεύρων. Ο φώσφορος ενώνεται άμεσα ή έμμεσα με μεγάλο αριθμό χημικών στοιχείων (με μέταλλα ή αμέταλλα).

1.2.7 Θείο

Το θείο (λατινικά: *sulphur*) είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο S και ατομικό αριθμό 16. Είναι ένα άφθονο πολυσθενές αμέταλλο. Χημικά, το θείο αντιδρά και ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό μέσο. Το θείο βρίσκεται στην φύση ως καθαρό στοιχείο (φυσικό θείο), αλλά και σε θειούχα και θειικά ορυκτά.. Η μεγαλύτερη εμπορική εφαρμογή του είναι η χρήση του για την παραγωγή θειικών και φωσφορικών λιπασμάτων, γιατί τα φυτά έχουν σχετικά μεγάλη ανάγκη για θείο και φωσφόρο. Το υδρόθειο (H_2S) παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς και έχει τη

χαρακτηριστική οσμή των χαλασμένων αβγών και άλλων βιολογικών διεργασιών (συνήθως αποσύνθεσης).

Το θείο είναι ένα από τα απαραίτητα χημικά στοιχεία για όλες τις (γνωστές) μορφές ζωής και χρησιμοποιείται ευρύτατα σε βιοχημικές διεργασίες. Σε μεταβολικές αντιδράσεις οι θειούχες ενώσεις εξυπηρετούν τόσο ως καύσιμα (δότες ηλεκτρονίων) όσο και οξειδωτικά μέσα (δέκτες ηλεκτρονίων). Το θείο σε οργανική μορφή βρίσκεται στις βιταμίνες βιοτίνη και θειαμίνη. Το θείο είναι σημαντικό μέρος πολλών ενζύμων και αντιοξειδωτικών μορίων όπως η γλουταθειόνη και η θειορεδοξίνη. Το οργανικά συνδεδεμένο θείο αποτελεί συνθετικό όλων των πρωτεϊνών, αφού περιέχεται στα αμινοξέα κυστεΐνη και μεθειονίνη.

1.3 Ιζήματα

Τα υλικά που αποτελούν το φλοιό και την υδρόσφαιρα οφείλονται στη γεωλογική δραστηριότητα της Γης. Μεταξύ υδρόσφαιρας και φλοιού υπάρχει συνεχής και έντονη αλληλεπίδραση, με αποτέλεσμα την αποσάθρωση της επιφάνειας του φλοιού και την κάλυψή του από ιζήματα. Τα ιζήματα είναι διαφόρων μεγεθών ανόργανοι και οργανικοί κόκκοι (Πίνακας 1.1) , οι οποίοι καθιζάνουν διά μέσου της υδάτινης στήλης και αποτίθενται στον πυθμένα, όπου σχηματίζουν στο πέρασμα του χρόνου ένα κάλυμμα (ιζήμα). Ακόμη, το χρώμα τους παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία, από τη λευκή ή κίτρινη άμμο έως τη σκουροκόκκινη ή καφετιά ιλύ. Τα ιζήματα παραμένουν ασύνδετα και χαλαρά. Οι κόκκοι των ιζημάτων προέρχονται από την αποσάθρωση και διάβρωση των χερσαίων πετρωμάτων, τη δραστηριότητα των θαλάσσιων οργανισμών, τις ηφαιστειακές εκρήξεις, τις διάφορες θαλάσσιες χημικές διεργασίες και το διάστημα. (Θεοδώρου 2004).

Πίνακας 1.1: Ταξινόμηση σύμφωνα με το μέγεθος των κόκκων

Ογκόλιθοι (boulders)	256-1026 mm
Κροκάλες (cobbles)	64-256 mm
Βότσαλα (pebbles)	4-64 mm
Ψηφίδες (granules)	2-4 mm
Άμμος (sand)	0.062-2 mm
Πηλός (silt)	0.004-0.062 mm
Άργιλος (clay)	<0.004 mm

Τα ιζήματα στους ποταμούς, στις λίμνες και στους ωκεανούς είναι σημαντικά υλικά από την άποψη ότι είναι οι κύριοι φορείς των χημικών στοιχείων στην υδρόσφαιρα. Η ταξινόμηση των ιζημάτων φαίνεται στον Πίνακα 1.2. (Κελεπερτζής 2010)

Πίνακας 1.2: Ταξινόμηση ιζημάτων σύμφωνα με την πηγή

Χερσογενή	Από αποσάθρωση γήινων πετρωμάτων στερεού υλικού
Βιογενή	Από ζώντα υλικά, από βιολογικό σκελετικό υλικό SiO₂ και CaCO₃
Οργανικά	Από φυτικό και ζωικό υλικό
Ηφαιστειακά	Από ηφαιστειότητα στο θαλάσσιο πυθμένα
Αυθιγενή	Χημικές διεργασίες και καθίζηση στα ωκεάνια ιζήματα
Κοσμογενή	Υλικό έξω από την ατμόσφαιρα της Γης

1.4 Θαλάσσια Φανερόγαμα

Τα θαλάσσια φανερόγαμα είναι ανώτερα φυτά και διαθέτουν ριζικό σύστημα, παράγουν άνθη με στήμονες, ύπερο και σπέρματα. Υπάρχουν περίπου 65 είδη θαλάσσιων φανερόγαμων που ανήκουν σε 12 γένη και με τη σειρά τους κατατάσσονται σε 5 οικογένειες, τις Potamogetonaceae, Posidoniaceae, Zosteraceae, Cymodoceaceae και την Hydrocharitaceae. Η οικογένεια Hydrocharitaceae

περιλαμβάνει 3 γένη (Thalassia, Enhalus, Halophila), ενώ τα υπόλοιπα 9 γένη (Zostera, Phyllospadix, Halodule, Thalassodendron, Lepilaena, Posidonia, Cymodocea, Syringodium, Amphibolis) ανήκουν στις τέσσερις προαναφερθείσες οικογένειες της τάξης Potamogetonales (Hemminga & Duarte, 2000). Τα φανερόγαμα και τα μακροφύκη που αναπτύσσονται κυρίως στην παράκτια ζώνη, αποταμιεύουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων και παίζουν σπουδαίο ρόλο στην ανακύκλωσή τους. Τα θαλάσσια φανερόγαμα, που αποτελούνται από βλαστό, ρίζα, φύλλα, και ριζίδια, προσλαμβάνουν μέταλλα από τα φύλλα, από το περιβάλλον και από το νερό, και με τις ρίζες και το ρίζωμα από το ιζημα ή το νερό του ιζήματος. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι συμβαίνει μεταφορά μετάλλων από τα πάνω τμήματα (φύλλα) προς τα κάτω (ρίζωμα, ρίζα), αλλά και αντίστροφα, ανάλογα με το μέταλλο και το φυτικό είδος (Hartog, 1970). Τα θαλάσσια φανερόγαμα βρίσκονται στα περισσότερα ρηχά παράκτια ύδατα σε ολόκληρο τον κόσμο και έχουν ουσιαστικό ρόλο στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Χαρακτηρίζονται ως σημαντικοί πρωτογενείς παραγωγοί, παρέχουν ενδιαιτήματα σε μια ποικιλία οργανισμών, σταθεροποιούν τα ιζήματα και επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη ροή των θρεπτικών συστατικών στα ύδατα (Malea & Kevrekidis, 2013). Ωστόσο, η υποβάθμιση των θαλάσσιων λιβαδιών φανερόγαμων είναι πλέον, συχνό φαινόμενο (Malea & Kevrekidis, 2014), με τη βασικότερη αιτία την επιβάρυνση από βαρέα μέταλλα (Hemminga & Duarte, 2000).

Στα θαλάσσια οικοσυστήματα της Μεσογείου είναι πολύ σημαντικός ο ρόλος των θαλάσσιων βενθικών κοινωνιών των μακροφύτων, δηλαδή των φανερόγαμων και των μακροφυκών που αποτελούν τη βάση για τα σημαντικότερα τροφικά πλέγματα της παράκτιας ζώνης. Οι κοινωνίες των θαλάσσιων φανερόγαμων χαρακτηρίζονται από δομική σταθερότητα, υψηλή παραγωγικότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης των ανόργανων θρεπτικών αλάτων. Με αυτό τον τρόπο προσφέρουν τροφή και καταφύγιο

σε πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς και είναι παράγοντας σταθερότητας των ακτογραμμών. Επιπλέον, προσφέρουν κατάλληλο περιβάλλον για τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης πολλών εμπορεύσιμων ψαριών.

Το είδος που θα μας απασχολήσει στην παρούσα έρευνα είναι η *Cymodocea nodosa*. Η συστηματική ταξινόμησή της παραθέεται στον Πιν. 1.3. Ο αναπαραγωγικός κύκλος του *Cymodocea nodosa* διαρκεί 12 μήνες, δύο μήνες για την άνθηση (Απρίλιο), 2 μήνες για την ωρίμανση του καρπού (Ιούλιο) και 8 μήνες με τον καρπό θαμμένο στο υπόστρωμα σαν σε λήθαργο. Η *C. nodosa* πραγματοποιεί φυλετική αναπαραγωγή, οι καρποί της δεν επιπλέουν και μόλις είναι έτοιμοι και ωριμάσουν πέφτουν σε ζεύγη στη βάση της δέσμης των φύλλων (Buia & Mazella, 1991). Έτσι, τον Απρίλιο παρατηρούνται και άνθη αλλά και νεαρά φυτά. Επίσης, στη *C.nodosa* μέγιστο μήκος και πλάτος των ενήλικων φύλλων ήταν το καλοκαίρι. Στα τέλη του φθινοπώρου ή στις αρχές του χειμώνα τα φύλλα ήταν λεπτότερα, μικρότερα ή σχεδόν πάντα κομμένα (Caye & Meinesz, 1985; Peduzzi & Vukovic, 1990). Η συγκέντρωση των μετάλλων μπορεί να επηρεάζεται από το εποχιακό προφίλ του φυτού των παλαιότερων χρόνων (Malea et.al 1994).

Πίνακας 1.3: Συστηματική ταξινόμηση του είδους *Cymodocea nodosa*.

Βασίλειο	Plantae
Διαίρεση	Anthophyta
Κλάση	Monocotyledonae
Υπόκλαση	Alismatidae
Τάξη	Potamogetonales
Οικογένεια	Cymodoceaceae
Γένος	<i>Cymodocea</i>
Είδος	<i>nodosa</i>

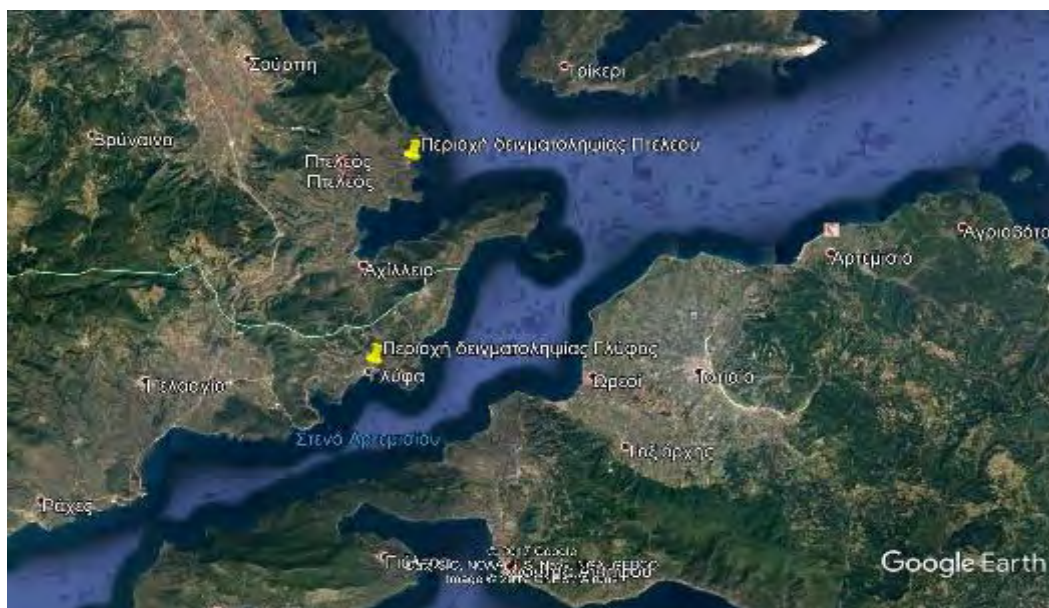
1.5 Σκοπός τη εργασίας

Ο σκοπός της προπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων Ca, Fe, K, Mg, Na, P και S στη *Cymodocea nodosa* και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα στα θαλάσσια λιβάδια του Πτελεού Μαγνησίας και Γλύφας Φθιώτιδας.

2. ΥΔΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχή έρευνας

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα και σε θαλάσσια λιβάδια του Πτελεού Μαγνησίας και στην περιοχή της Γλύφας Φθιώτιδας. Ο Δήμος Πτελεού λειτούργησε ως δήμος του νομού Μαγνησίας από το 1999 έως το 2010. Συγκεκριμένα ανήκει σε μια από τις 4 δημοτικές ενότητες του Δήμου Αλμυρού που υπάγεται στην περιφέρεια της Θεσσαλίας με έδρα τον ομώνυμο Αλμυρό. Η έκταση του Δήμου είναι 909.79 τ.χλμ. Η δημοτική ενότητα Πτελεού που βρίσκεται στο νοτιότερο άκρο του νομού καταλαμβάνει έκταση 118 τ.χλμ.



Εικ.2.1 Χάρτης της ευρύτερης περιοχής μελέτης και των επιμέρους τοποθεσιών δειγματοληψίας (Γεωγραφικό υπόβαθρο Google Earth)

2.2 Δειγματοληψία

Έπειτα από προκαταρκτική επισκόπηση πυκνού δικτύου παράκτιων σταθμών στην ηπειρωτική ακτογραμμή, επιλέχθηκαν 2 τοποθεσίες, στο Πτελεό Μαγνησίας και στη Γλύφα Φθιώτιδας (Εικ. 2.1). Συγκεκριμένα από κάθε σταθμό συλλέχθηκαν 9 δείγματα επιφανειακού ιζήματος και 9 δείγματα από στελέχη του φανερόγαμου *Cymodocea nodosa* (Ucria, Ascherson 1870) με αυτόνομη κατάδυση σε βάθος 3-10 m, κατά την περίοδο Μαΐου -Ιουλίου 2016.

Συλλέχθηκαν επίσης εννέα δείγματα ιζημάτων (PS1- PS9) σε διάφορα σημεία στον Πτελεό Μαγνησίας και στη Γλύφα Φθιώτιδας (GS1- GS9), με κατάδυση. Τα δείγματα της *Cymodocea nodosa* συλλέχθηκαν επίσης από εννέα (PC1-PC9) διαφορετικά σημεία στον Πτελεό Μαγνησίας και στη Γλύφα Φθιώτιδας (GC1- GC9) και αφού απομακρύνθηκαν τα επίφυτα, πλύθηκαν με αποσταγμένο νερό τρεις φορές, στη συνέχεια ξηράθηκαν, ομογενοποιήθηκαν και φυλάχθηκαν σε αεροστεγή βάζα (Issac & Kerber, 1971). Τα δείγματα ιζήματος τοποθετήθηκαν σε ειδικές πλαστικές αριθμημένες σακούλες και μετά την ξήρανση στους 35°C για δύο μέρες, αποσβολώθηκαν σε γουδί. Στη συνέχεια κοσκινίστηκαν σε κόσκινο των 2 mm και το κλάσμα <2 mm ομογενοποιήθηκε και κονιορτοποιήθηκε στα <63μm. Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με χορήγηση μίγματος οξέων – HNO₃ – HCl – HF και αναλύθηκαν τα παρακάτω στοιχεία Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε πιστοποιημένα εργαστήρια (ACME Analytical Laboratories LTD), στον Καναδά, για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου των 7 χημικών στοιχείων με τη μέθοδο της φασματομετρίας μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS). Η ICP-MS προσδιορίζει τα χημικά στοιχεία πολύ χαμηλών περιεχόμενων δηλαδή κάτω από ένα

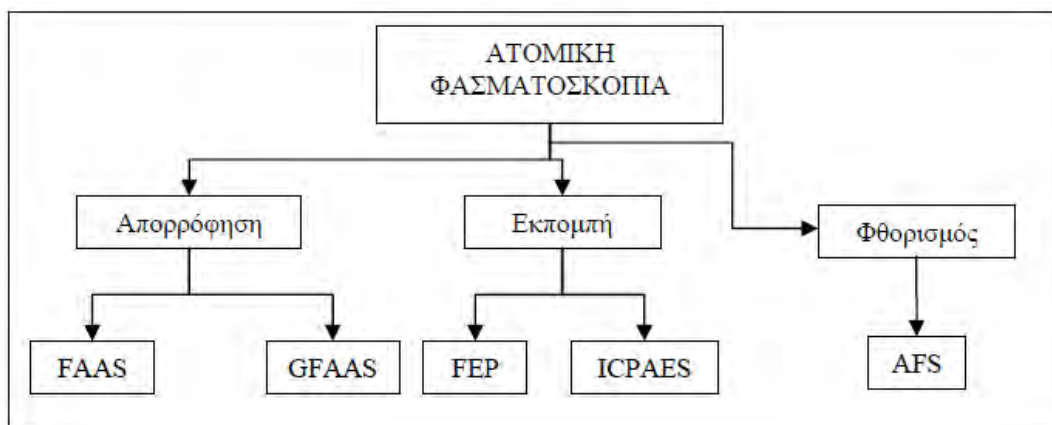
μέρος στο εκατομμύριο (ppm) (Αργυράκη Α., 2007). Στη συνέχεια η ποιότητα της αναλυτικής διαδικασίας εξασφαλίστηκε με τη χρήση εσωτερικών προτύπων (ISO 9001) καθώς και πρότυπα υλικά αναφοράς του περιεχόμενου αναλυτικού εργαστηρίου. Παράλληλα τα ίδια δείγματα (ιζήματος-φανερόγαμου) αναλύθηκαν για τα χημικά στοιχεία Ca, Mg, Fe, K, Na με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης AAS και την τεχνική φλόγας FAAS για τα ιζήματα και φούρνου γραφίτη GFAAS για την *Cymodocea nodosa* στο Εργαστήριο Γεωχημείας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δε διέφεραν περισσότερο από 10%, οπότε και θεωρήθηκαν αξιόπιστα και έγιναν αποδεκτά.

2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού χημικών στοιχείων

2.3.1 Προσδιορισμός στοιχείων

Αρχικά η φασματομετρία μάζας (MS) εφαρμόστηκε στην ανάλυση στερεών δειγμάτων και έπειτα εξελίχθηκε σε φασματομετρία μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή ιονισμού (ICP-MS) με εφαρμογή στην ανάλυση διαλυμάτων. Σήμερα η μέθοδος αυτή καθώς έχει εξελιχθεί χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων με χαμηλά περιεχόμενα χημικών στοιχείων. Οι πιο διαδεδομένες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη χημική ανάλυση διαλυμάτων είναι η ατομική φασματοσκοπία (AS) και η φασματοσκοπία μάζας (MS)

Ανάλογα με τον τρόπο αλληλεπίδρασης των ατόμων με το φως, οι τεχνικές AS κατηγοριοποιούνται σε απορρόφησης, εκπομπής και φθορισμού (Εικόνα 2.2).

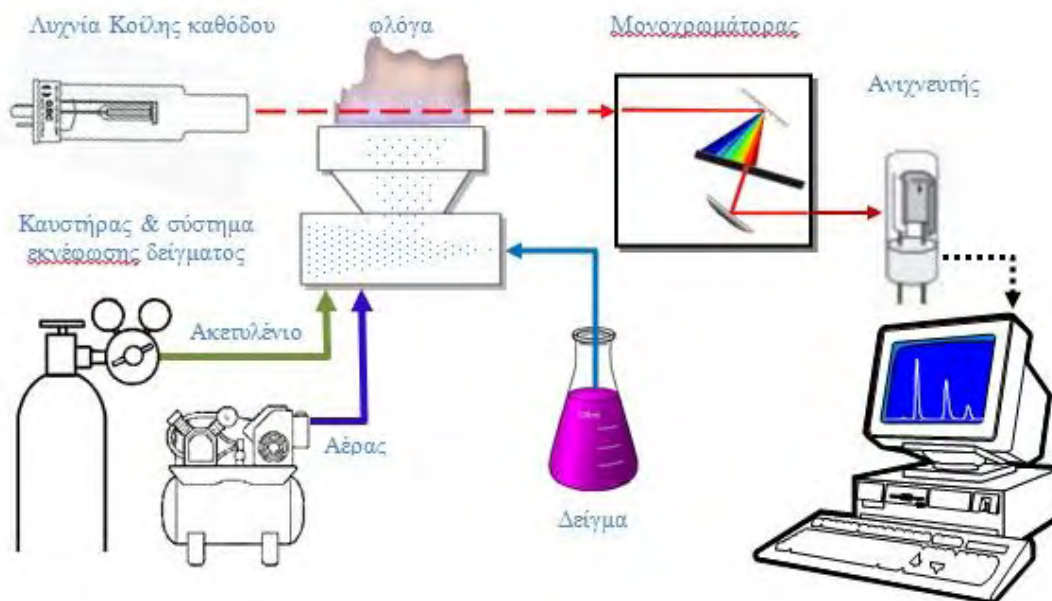


Εικόνα 2.2 Τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας

Η ατομική απορρόφηση σχετίζεται με το ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, καθώς και αυτό που διαπερνά το νέφος των ατόμων. Όταν ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο νέφος αυξάνει, αυξάνει και το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από αυτό. Με αυτό τον τρόπο η απορροφούμενη ακτινοβολία μπορεί να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός του περιεχόμενου του στοιχείου που μελετάται. Η χρήση ειδικών πηγών ακτινοβολίας και η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος στη δέσμη επιτρέπει ακόμα τον προσδιορισμό μετάλλων παρουσία και άλλων στοιχείων (Μαυρομάτης, 2003). Στο δείγμα διοχετεύεται θερμική ενέργεια, η οποία διασπά τις ενώσεις σε ελεύθερα άτομα και έτσι δημιουργείται το νέφος το οποίο απαιτείται για τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Τα άτομα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθούν παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση και έτσι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος προερχόμενο από μια πηγή.

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής: (Εικόνα 2.3, 2.4)

- 1) την πηγή (εκπέμπει ατομικό φάσμα ενός ή περισσότερων συγκεκριμένων στοιχείων)
- 2) τον ατμοποιητή (φούρνος γραφίτη ή φλόγα). Η φλόγα είναι ένα μίγμα αερίων που δημιουργείται στον καυστήρα, μέσα στην οποία διοχετεύεται το δείγμα μέσω συστήματος αναρρόφησης, εκνεφώνεται (ατμοποιείται) και απορροφά την διερχόμενη από αυτή δέσμη φωτός, και ο φούρνος γραφίτη, στον οποίο εισάγεται το δείγμα, αποτεφρώνεται και μετά ατμοποιείται υπό συγκεκριμένες για κάθε στοιχείο συνθήκες.
- 3) τον μονοχρωμάτορα (παίζει το ρόλο του διαχωριστή του χαρακτηριστικού μήκους του στοιχείου που μελετάται από τα υπόλοιπα μήκη κύματος).
- 4) έναν ανιχνευτή (που παράγει ρεύμα ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας που δέχεται).
- 5) και τέλος την συσκευή που ενισχύει και επεξεργάζεται το σήμα και στέλνει τα αποτελέσματα σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 1996).



Εικόνα 2.3: Διάταξη ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy - AAS) (Μαυρομάτης, 2003).

2.3.1.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα αναπτύχθηκε από τον Αυστραλό επιστήμονα Alan Walsh στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Συγκεκριμένα, τα περισσότερα φασματοόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προανάμειξης, μέσα στον οποίο το καύσιμο, το δείγμα και το οξειδωτικό αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον πνευματικό εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρα) από το ένα άκρο του τριχοειδούς δείγματος. Στη συνέχεια το υγρό διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια καθώς εξέρχεται από τον τριχοειδή. Τα σταγονίδια κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, πάνω στο οποίο διασπώνται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια. Ο σχηματισμός μικρών σταγόνων ονομάζεται εκνέφωση. Το λεπτόκοκκο αιώρημα

υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο ονομάζεται αερόλυμα. Ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα από το υγρό δείγμα. Οι σταγόνες, το καύσιμο και το οξειδωτικό ρέουν μέσω διαφραγμάτων που επιταχύνουν τη μείξη και εμποδίζουν τη διέλευση στις μεγάλες σταγόνες υγρού. Η περίσσεια του υγρού συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Τελικά το αερόλυμα που φτάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του αρχικού δείγματος.



Εικόνα 2.4: Ατομική Απορρόφηση με φλόγα (FAAS)

Συνηθέστερος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο με αέρα, συνδυασμός που παράγει φλόγα με θερμοκρασία 2400-2700 K. Το πόσο θερμή φλόγα χρειάζεται εξαρτάται από το σημείο ζέσης του στοιχείου έτσι ώστε να επιτευχθεί η ατμοποίηση. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλίνιου-υποξειδίου του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011). Με αυτή την τεχνική αναλύονται περιεχόμενα της τάξεως (>1ppm).

2.3.1.2 Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)

Η τεχνική ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη άρχισε να εφαρμόζεται στις αρχές της δεκαετίας 1970, αποτελεί δηλαδή εξέλιξη της FAAS αυξάνοντας την ευαισθησία της χημικής ανάλυσης. Η ανάγκη όμως για ανάλυση ιχνοστοιχείων σε περιεχόμενα της τάξης των $\mu\text{g/l}$, απαιτεί μια τεχνική πιο ευαίσθητη από αυτή της φλόγας, όπως είναι η παραλλαγή της τεχνικής με φούρνο γραφίτη (Εικόνα 2.5). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε και η συγκεκριμένη τεχνική για την ανάλυση των στοιχείων στα φυτά και συγκεκριμένα στη *Cymodocea nodosa*. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο του φούρνου με τη βοήθεια ενός αυτόματου δειγματολήπτη. Η θέρμανση του φούρνου ξεχωρίζει το προς ανάλυση στοιχείο από τα υπόλοιπα και η δέσμη της ακτινοβολίας που διαπερνά μέσα από τον φούρνο εξασφαλίζει τον προσδιορισμό του περιεχομένου του (Van Loon, 1985).



Εικόνα 2.5 : Ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS)

Η χρήση του φούρνου γραφίτη γίνεται ως εξής:

1. Στάδιο ξήρανσης: Το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο του γραφίτη ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Η ξήρανση είναι μια διαδικασία αργή και ομοιόμορφη ώστε να μην εκτιναχθεί το δείγμα εκτός του χώρου του φούρνου. Οι θερμοκρασίες μέσα στο φούρνο κυμαίνονται από 100 – 120 °C.

2. Στάδιο πυρόλυσης: Σε αυτό το στάδιο εξαερώνονται ανόργανα και οργανικά συστατικά και γίνεται ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος. Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται εξαρτάται από την πτητικότητα του στοιχείου που μελετάται. Η πυρόλυση δεν γίνεται σε μεγάλες θερμοκρασίες και εκτεταμένο χρόνο για να μην απομακρυνθούν τα προσδιοριζόμενα στοιχεία.

3. Στάδιο ατμοποίησης: Στο στάδιο αυτό παράγονται άτομα του στοιχείου που προσδιορίζεται υπό την μορφή ατμού, ώστε να επιτευχθεί ατομική απορρόφηση. Η θερμοκρασία αυξάνει μέχρι που τα εξαερούμενα μοριακά στοιχεία να διασπαστούν. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά κάποια όρια, γιατί μπορεί να υπάρξει απώλεια ατόμων λόγω διάχυσης και διαστολής του αερίου (Welz 1985).

4. Στάδιο καθαρισμού: Στο τελευταίο αυτό στάδιο η θερμοκρασία στον φούρνο αυξάνει μέχρι το μέγιστο και ταυτόχρονα υπάρχει ροή του προστατευτικού αερίου ώστε να απομακρυνθούν όσα σωματίδια έχουν απομείνει. Συνήθως ακολουθείται ένα στάδιο ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την εισαγωγή νέου δείγματος.

Στον Πίνακα 2.1, που ακολουθεί φαίνεται η συνοπτική σύγκριση των φασματοσκοπικών αναλυτικών μεθόδων.

Πίνακας 2.1: Συνοπτική σύγκριση των φασματοσκοπικών αναλυτικών τεχνικών για την ανάλυση διαλυμάτων (Σημειώσεις Αναλυτικής Γεωχημείας, 2007).

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	FAAS	GAAS
Αριθμός προσδιοριζόμενων στοιχείων	60+ (μέταλλα)	50+ (μέταλλα)
Πολυστοιχειακή	Όχι	Όχι
Ταχύτητα ανάλυσης	Ταχεία (για <5 στοιχεία το δείγμα)	Βραδεία (3-5 min το στοιχείο)
Ημι-ποσοτική ανάλυση	Όχι	Όχι
Ισοτοπική ανάλυση	Όχι	Όχι
Όρια ανίχνευσης	Καλά	Άριστα
Εύρος προσδιοριζόμενης συγκέντρωσης	10 ³	10 ²
Επαναληψιμότητα	<1%	<5%
Αναλύμενος όγκος	Μεγάλος	Μικρός
Φασματικές παρεμποδίσεις	Πολύ λίγες	Πολύ λίγες
Χημικές παρεμποδίσεις	Πολλές	Πολλές
Ανάπτυξη μεθοδολογίας	Εύκολη	Δύσκολη
Ευρησιμότητα	Πολύ εύκολη	Μετρίως εύκολη
Κόστος	Χαμηλό	Μέσο

2.3.1.3 Φασματομετρία μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS*).

Η φασματομετρία μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ή η ICP-MS είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για στοιχειακούς προσδιορισμούς. Η τεχνική εισήχθη εμπορικά το 1983 και έχει αποκτήσει γενική αποδοχή σε πολλούς τύπους εργαστηρίων. Τα εργαστήρια γεωχημικής ανάλυσης ήταν πρώτα που υιοθέτησαν την τεχνολογία ICP-MS λόγω των ανώτερων δυνατοτήτων ανίχνευσης, ιδιαίτερα για τα στοιχεία σπάνιων γαιών (REEs). Η ICP-MS έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών στοιχειακής ανάλυσης όπως η ατομική απορρόφηση και η φασματομετρία

οπτικών εκπομπών, συμπεριλαμβανομένης της Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής ICP (ICP-AES). Ακόμη, συνδυάζει μία πηγή υψηλής θερμοκρασίας (Inductively Coupled Plasma) με ένα φασματόμετρο μάζας. Η πηγή ICP μετατρέπει τα άτομα των στοιχείων στο δείγμα σε ιόντα. Αυτά τα ιόντα στη συνέχεια διαχωρίζονται και ανιχνεύονται από το φασματόμετρο μάζας.

Το δείγμα εισάγεται τυπικά στο πλάσμα ICP ως αερόλυμα, είτε με αναρρόφηση ενός υγρού ή διαλυμένου στερεού δείγματος σε ένα νεφελοποιητή, είτε με τη χρήση ενός λέιζερ για την άμεση μετατροπή στερεών δειγμάτων σε ένα αερόλυμα. Μόλις εισαχθεί το δείγμα αερόλυματος στον πυροκροτητή ICP, απολυμαίνεται πλήρως και τα στοιχεία στο αερόλυμα μετατρέπονται πρώτα σε αέρια άτομα και στη συνέχεια ιονίζονται προς το τέλος του πλάσματος. Μόλις τα στοιχεία του δείγματος μετατραπούν σε ιόντα, αυτά μεταφέρονται έπειτα στο φασματόμετρο μάζας μέσω των κώνων διασύνδεσης. Όταν τα ιόντα εισέλθουν στο φασματόμετρο μάζας, διαχωρίζονται από το λόγο μάζας προς φορτίο. Ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος τύπος φασματόμετρου μάζας είναι το τετραπολικό φίλτρο μάζας. Τέλος, μόλις τα ιόντα διαχωριστούν με τη σχέση μάζας-φορτίου, τότε πρέπει να ανιχνευθούν ή να μετρηθούν από έναν κατάλληλο ανιχνευτή. Ο βασικός σκοπός του ανιχνευτή είναι να μεταφράσει τον αριθμό των ιόντων που εισβάλλουν στον ανιχνευτή σε ένα ηλεκτρικό σήμα που μπορεί να μετρηθεί και να σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων αυτού του στοιχείου στο δείγμα μέσω της χρήσης προτύπων βαθμονόμησης.

2.3.2 Επιλογή μεθόδου ανάλυσης

Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν τα μεν φυτά του φανερόγαμου *Cymodocea nodosa* με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη, ενώ τα δείγματα επιφανειακού ιζήματος αναλύθηκαν με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με την τεχνική φλόγας.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους πίνακες 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 φαίνεται το περιεχόμενο των αναλυθέντων χημικών στοιχείων (Ca, Fe, K, Na, Mg, P, S) τόσο στα ιζήματα όσο και στην *Cymodocea nodosa* των περιοχών του Πτελεού και της Γλύφας.

Πίνακας 3.1: Περιεχόμενα χημικών στοιχείων στο ιζήμα από την περιοχή του Πτελεού.

Δείγμα ιζήματος Πτελεού							
Analyte	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CS1	13800	10900	6400	3800	13840	150	1000
CS2	13840	10920	6500	3720	13930	158	986
CS3	13955	11240	6660	3780	15100	169	950
CS4	13809	11025	6450	3755	14450	161	1100
CS5	14253	11280	6540	3735	14795	154	1010
CS6	14273	10970	6630	3760	14720	156	995
CS7	14080	11095	6560	3785	13990	160	954
CS8	14140	11170	6510	3715	15250	162	1005
CS9	14300	11300	6700	3700	15370	170	1000
MO	14050	11100	6550	3750	14605	160	1000

Σύμφωνα με τον πίνακα 3.1 το ασβέστιο (Ca) στην περιοχή του Πτελεού για το ιζήμα κυμαίνεται από 13800 - 14300 ppm, με μέσο όρο 14050. Το περιεχόμενο του σιδήρου (Fe) στην ίδια περιοχή βρίσκεται μεταξύ 10900 – 11300 ppm με μέσο όρο 11100. Η διακύμανση του καλίου (K) είναι 6400 – 6700 ppm με μέσο όρο 6550. Επίσης, το μαγνήσιο (Mg) παρουσιάζει τιμές μεταξύ 3700 – 3800 ppm με μέσο όρο 3750. Το νάτριο (Na) κυμαίνεται ανάμεσα από τις τιμές 13840 – 15370 ppm με μέσο όρο 14605. Τέλος, ο φώσφορος (P) και το θείο (S) είναι μεταξύ των τιμών, 150 – 170 ppm με μέσο όρο 160 και 950 – 1100 ppm με μέσο όρο 1000, αντίστοιχα .

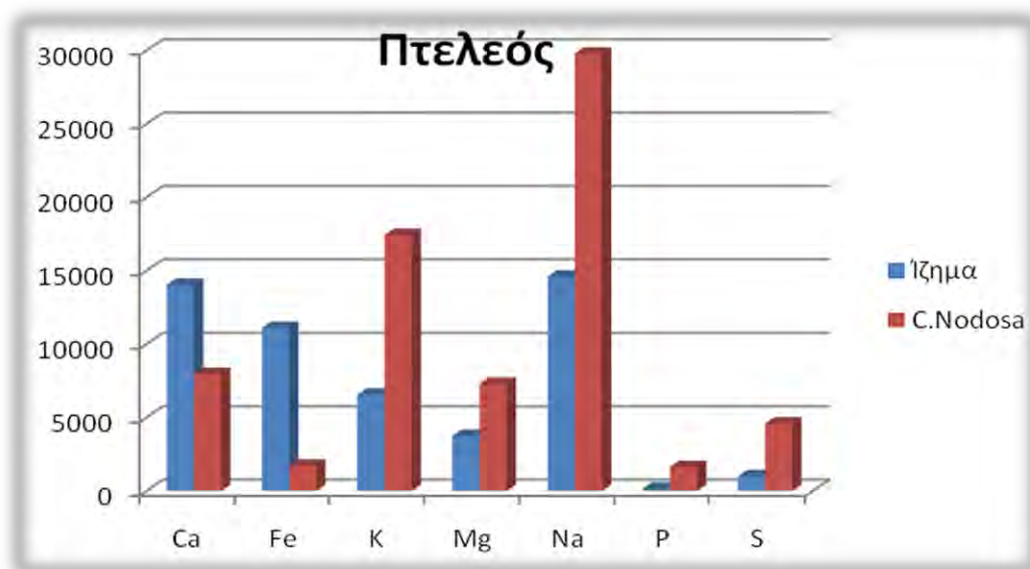
Στον πίνακα 3.2 στην περιοχή του Πτελεού για τη *C. nodosa* το ασβέστιο (Ca) κυμαίνεται από 7800 - 8300 ppm, με μέσο όρο 7967. Το περιεχόμενο του σιδήρου (Fe) στην ίδια περιοχή βρίσκεται μεταξύ 1560 έως 1980 ppm με μέσο όρο 1727.

Πίνακας 3.2: Περιεχόμενα χημικών στοιχείων στη *C. nodosa* από την περιοχή του Πτελεού.

Δείγμα <i>Cymodocea</i> Πτελεού							
Analyte	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CS1	7800	1560	16400	7100	26880	1370	4200
CS2	7900	1650	16800	7300	27550	1640	4405
CS3	8150	1835	18250	7180	32800	1945	4810
CS4	7850	1690	17450	7250	27800	1345	5150
CS5	8050	1590	16545	7435	26935	1510	4490
CS6	7850	1860	17500	7410	33680	1790	4380
CS7	7870	1740	18160	7370	30290	1710	4305
CS8	7935	1640	17395	7225	28130	1410	4460
CS9	8300	1980	18400	7430	34160	2040	5200
MO	7967	1727	17433	7300	29803	1640	4600

Η διακύμανση του καλίου (K) είναι 16400 έως 18400 ppm με μέσο όρο 17433. Επίσης, το μαγνήσιο (Mg) παρουσιάζει τιμές μεταξύ 7100 έως 7435 ppm με μέσο όρο 7300. Το νάτριο (Na) κυμαίνεται ανάμεσα από τις τιμές 26880 έως 34160 ppm με μέσο όρο 29803. Ο φώσφορος (P) είναι μεταξύ των τιμών 1370 – 2040 ppm με μέσο όρο 1640 και τέλος, το θείο (S) κυμαίνεται από τιμές 4200 έως 5200 ppm με μέσο όρο 4600.

Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των χημικών στοιχείων για το ίζημα και τη *C. nodosa* στην περιοχή του Πτελεού.



Σχήμα 3.1: Μέσοι όροι χημικών στοιχείων στο ΐζημα και στην *C. nodosa* στην περιοχή του Πτελεού.

Σύμφωνα με τον πίνακα 3.3 το ασβέστιο (Ca) στην περιοχή της Γλύφας για το ΐζημα παρουσιάζει τιμές μεταξύ 162165 έως 181090 ppm με μέσο όρο 177050. Η διακύμανση του σιδήρου (Fe) στην ίδια περιοχή είναι 9300 έως 10800 ppm με μέσο όρο 10050. Το περιεχόμενο του καλίου (K) βρίσκεται μεταξύ 5300 έως 6100 ppm με μέσο όρο 5700. Επίσης, το μαγνήσιο (Mg) κυμαίνεται μεταξύ 13600 έως 15200 ppm με μέσο όρο 14400. Το νάτριο (Na) είναι ανάμεσα από τις τιμές 28010 έως 29570 ppm με μέσο όρο 28790. Ο φώσφορος (P) παρουσιάζει τιμές μεταξύ 250 έως 350 ppm με μέσο όρο 300 και τέλος, το θείο (S) κυμαίνεται από τιμές 3750 έως 4250 ppm με μέσο όρο 4000.

Πίνακας 3.3: Περιεχόμενα χημικών στοιχείων στο ιζήμα από την περιοχή της Γλύφας.

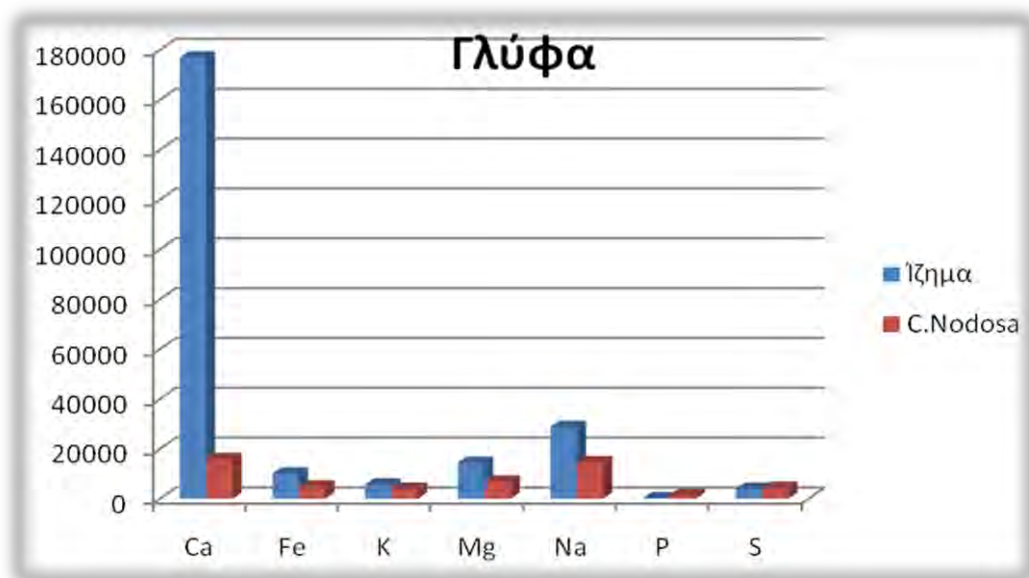
Δείγμα ιζήματος Γλύφας							
Analyte	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
DS1	188010	10100	5510	13600	28010	350	4000
DS2	191200	9300	5300	13800	28700	330	3950
DS3	162165	10800	6100	14500	29100	285	4250
DS4	177050	9550	5740	15100	28880	309	3900
DS5	167250	9780	6045	14900	28200	299	4100
DS6	183125	10272	5410	13750	28500	289	3750
DS7	164055	10623	5915	14000	29100	278	3800
DS8	179505	9669	5650	14750	29054	310	4250
DS9	181090	10356	5630	15200	29570	250	4000
MO	177050	10050	5700	14400	28790	300	4000

Σύμφωνα με τον πίνακα 3.4 το ασβέστιο (Ca) στην περιοχή της Γλύφας για τη *C. nodosa* κυμαίνεται από 14900 έως 16600 ppm με μέσο όρο 15967. Το εύρος του σιδήρου (Fe) στην ίδια περιοχή βρίσκεται μεταξύ 3800 έως 6600 ppm με μέσο όρο 4867.

Πίνακας 3.4 Περιεχόμενα χημικών στοιχείων στη *C. nodosa* από την περιοχή της Γλύφας.

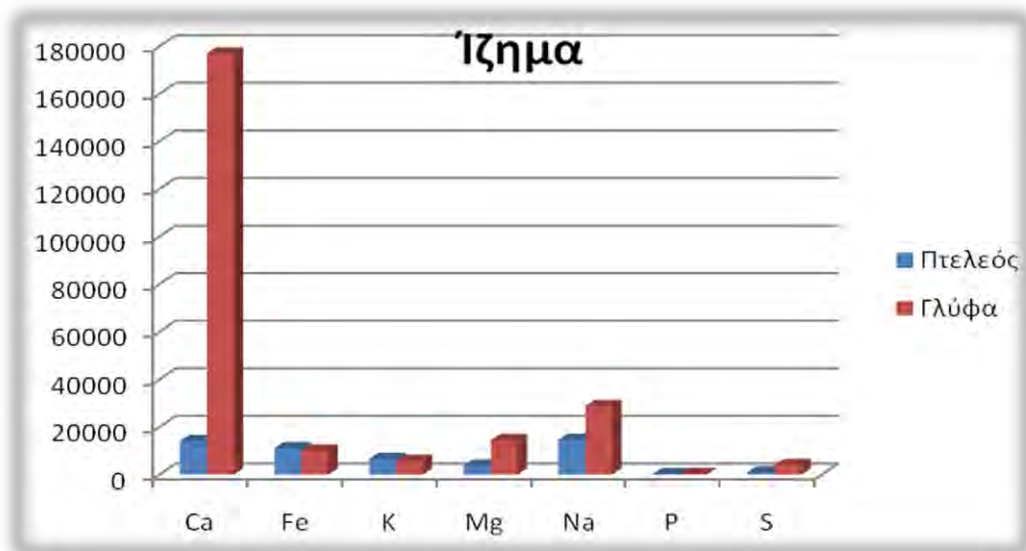
Δείγμα <i>Cymodocea</i> Γλύφας							
Analyte	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
DS1	14900	3800	3400	6790	11950	1360	4000
DS2	15950	4070	3600	6800	12760	1470	4300
DS3	16550	6345	4670	6805	13850	1390	4150
DS4	15790	5650	3850	7025	14835	1495	4450
DS5	15920	3960	3575	6815	16505	1510	4600
DS6	14975	4250	4120	7005	11980	1395	4620
DS7	16430	4170	3520	6795	18325	1500	4315
DS8	16590	4960	4265	6850	12460	1485	4500
DS9	16600	6600	5000	7060	19120	1510	4600
MO	15967	4867	4000	6883	14643	1457	4367

Η διακύμανση του καλίου (K) είναι 3400 έως 5000 ppm με μέσο όρο 4000. Επίσης, το μαγνήσιο (Mg) παρουσιάζει τιμές μεταξύ 6790 έως 7060 ppm με μέσο όρο 6883. Το νάτριο (Na) κυμαίνεται ανάμεσα από τις τιμές 11950 έως 19120 ppm με μέσο όρο 14643. Τέλος, ο φώσφορος (P) και το θείο (S) είναι μεταξύ των τιμών, 1360 έως 1510 ppm με μέσο όρο 1457 και 4000 έως 4620 ppm με μέσο όρο 4367, αντίστοιχα. Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των χημικών στοιχείων για το ίζημα και τη *C. nodosa* στην περιοχή της Γλύφας.



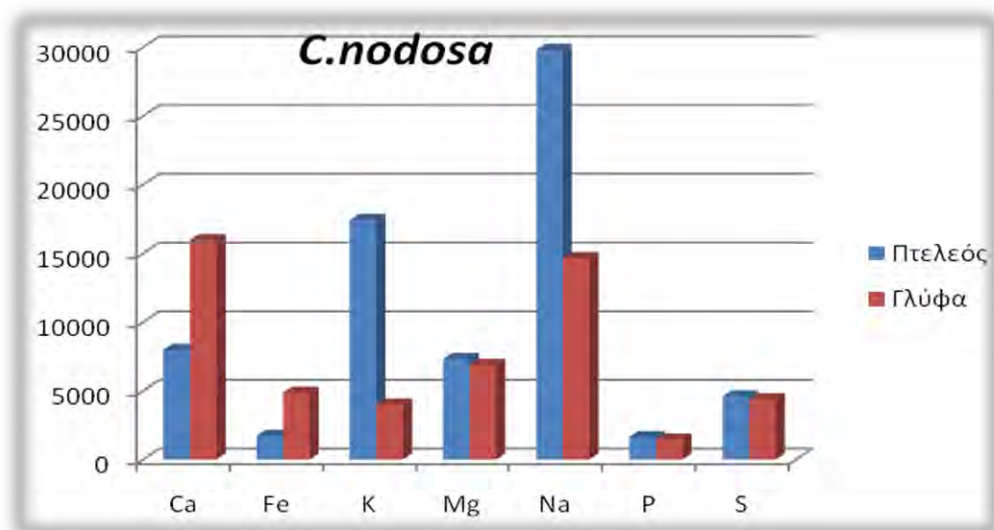
Σχήμα 3.2: Μέσοι όροι χημικών στοιχείων στο ίζημα και στην *C. nodosa* στην περιοχή της Γλύφας.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το σχήμα 3.3, όπου φαίνονται οι διαφορές στους μέσους όρους των χημικών στοιχείων στο ίζημα μεταξύ των δύο περιοχών, Πτελεού και Γλύφας.



Σχήμα 3.3: Μέσοι όροι χημικών στοιχείων στα ιζήματα Πτελεού και Γλύφας

Τέλος, παρουσιάζεται το σχήμα 3.4 όπου φαίνονται οι διαφορές στους μέσους όρους των χημικών στοιχείων στη *C. nodosa* μεταξύ των δύο περιοχών, Πτελεού και Μαγνησίας.



Σχήμα 3.4: Μέσοι όροι χημικών στοιχείων στη *Cymodocea nodosa* Πτελεού και Γλύφας.

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από το σχήμα 3.1 προκύπτει ότι οι μέσοι όροι της περιεκτικότητας του Ca και του Fe είναι υψηλότερη στο ίζημα σε σχέση με την *C. nodosa*, ενώ τα στοιχεία K, Mg, Na, P, S παρουσιάζουν υψηλότερο περιεχόμενο στο φανερόγαμο όσον αφορά την περιοχή του Πτελεού.

Από το σχήμα 3.2 φαίνεται ότι στο ίζημα της Γλύφας έχουμε υψηλότερο περιεχόμενο Ca, Fe, Na, Mg και K σε σχέση με την *C.nodosa*, ενώ για το S η κατανομή είναι σχεδόν ίδια. Όσον αφορά τον P, παρατηρούμε ότι στην *C.nodosa* είναι σχετικά υψηλότερος σε σχέση με το ίζημα στην ίδια περιοχή.

Από το σχήμα 3.3 παρατηρείται στο ίζημα Γλύφας ότι οι συγκεντρώσεις πέντε στοιχείων, των Ca, Mg, Na, P και S, να είναι υψηλότερες σε σύγκριση με το ίζημα της περιοχής του Πτελεού με το Ca να υπερισχύει κατά πολύ. Η υψηλή συγκέντρωση Ca στο ίζημα της Γλύφας οφείλεται πιθανότατα στην παρουσία ανθρακικών πετρωμάτων (Κελεπερτζής & Μητρόπουλος, 2013). Όσον αφορά τα στοιχεία Fe και K η διαφορά στα ιζήματα των δύο περιοχών είναι μικρή. Επίσης οι συγκεντρώσεις P, K στο ίζημα μπορεί πιθανότατα να οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες, που στη συνέχεια καθιζάνουν και εναποτίθενται στον πυθμένα. Τέλος η παρουσία αργιλικών σχιστόλιθων ενδέχεται να επηρεάζει τις συγκεντρώσεις του Mg και S ενώ η παρουσία ψαμμιτών την συγκέντρωση του Fe (Πίνακας 4.1). Στην περιοχή του Πτελεού αντίθετα, οι συγκεντρώσεις Ca, Mg, P, K και Fe φαίνεται λόγω της συγκέντρωσης των ότι η προέλευση τους είναι γεωγενής (ψαμμίτες, αργιλικό σχιστόλιθοι, ανθρακικά πετρώματα).

Δε μπορεί να γίνει ξεκάθαρη σύγκριση των δύο περιοχών, διότι στην παρούσα μελέτη δεν έγιναν μετρήσεις στο pH, θερμοκρασία, αλατότητα, οξειδοαναγωγικές συνθήκες, οργανική ύλη ή την παρουσία άλλων μετάλλων, οι οποίες επηρεάζουν την απορρόφηση των στοιχείων (Fritioff et al., 2005; Sousa et. al., 2008).

Πίνακας 4.1: Περιεχόμενο χημικών στοιχείων σε πετρώματα (Κελεπερτζής & Μητρόπουλος, 2013)

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Αργιλικοί Σχιστόλιθοι	Ψαμμίτες	Ανθρακικά Πετρώματα	Πυριγενή Πετρώματα
Mg	15.000	7.000	47.000	20.900
P	700	170	400	1.050
S	2.400	240	1.200	260
K	26.600	10.700	2.700	25.900
Ca	22.100	39.100	302.300	36.300
Fe	47.200	9.800	3.800	50.000

Στο σχήμα 3.4 παρατηρείται στα φανερόγραμμα του Πτελεού ότι τα στοιχεία K, Mg, Na, P και S είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από ότι της Γλύφας με το K και Na να έχουν τις σημαντικότερες διαφορές. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω το περιεχόμενο των K, Mg, Na, P και S είναι υψηλότερο στη *C. nodosa* λόγω της πιθανής συσσώρευσης αυτών στα διάφορα τμήματά της. Μια τέτοια συσσώρευση μπορεί πιθανά να εξηγηθεί από τις ανάγκες του φανερόγαμου σε συγκεκριμένα χημικά στοιχεία.

Βιβλιογραφικά προκύπτει ότι τα είδη με ρίζες, χερσαία και υδάτινα, διαθέτουν μηχανισμό που αποσκοπεί να αποθηκεύει ένα μεγάλο μέρος των ιχνοστοιχείων σε υπόγεια όργανα, όπως είναι οι ρίζες, ως τρόπο προστασίας στις δυσμενείς επιδράσεις των τοξικών συγκεντρώσεων των στοιχείων στις διαδικασίες φωτοσύνθεσης (Williams et al., 1994; Cacador et al., 2000; Cardwell et al., 2002; Stoltz and Greger 2002; Fitzgerald et al., 2003; Matthews et al., 2004; Fritioff & Greger, 2006; Reboreda & Cacador, 2007; Willis et al. 2010). Αυτός μπορεί να είναι και ο λόγος μεγαλύτερης συγκέντρωσης των χημικών στοιχείων μελέτης μας στην *C. nodosa* από ότι στο ίζημα. Μελλοντικές αναλύσεις στα φύλλα και στις ρίζες του φανερόγαμου θα μπορούσαν να μας δώσουν πιο σαφή αποτελέσματα για ενδεχόμενη συσσώρευση των συγκεκριμένων στοιχείων στις ρίζες της *C. nodosa*.

Για παράδειγμα, το Na έχει την ιδιότητα να διατηρεί την πίεση των κυττάρων στα φυσιολογικά τους επίπεδα για αυτό η απορρόφησή του είναι αυξημένη (Ray 1972). Επίσης, η συγκέντρωση Na αυξάνεται στη *C. nodosa* κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, όπου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ευνοείται η εξάτμιση και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αλατότητας (Malea, 1992). Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε άνοιξη – καλοκαίρι και έτσι μπορεί να εξηγείται η μεγάλη συγκέντρωση Na. Επιπρόσθετα, αυξημένες συγκεντρώσεις Ca στη *Z.marina* αποδίδονται στο μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής αυτών στα δομικά στοιχεία των ιστών του φυτού (Brix & Lyngby, 1983), παρόμοια φαίνεται να λειτουργεί και το φανερόγαμο μελέτης. Επίσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1 στην περιοχή του Πτελεού, το Mg λαμβάνει τιμές υψηλότερες στην *C. nodosa* σε σύγκριση με το ίζημα της περιοχής. Σύμφωνα με τον Libes, 1984, η αύξηση της φωτοσύνθεσης κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ευνοεί επίσης, την αύξηση της χλωροφύλλης, άρα και την αύξηση της συγκέντρωσης του μαγνησίου (Mg). Έχει αναφερθεί ότι στο συγγενικό

είδος *P. oceanica* η χλωροφύλλη a και b έχει τη μέγιστη τιμή τον Μάρτιο και την ελάχιστη Σεπτέμβριο – Οκτώβριο. Η διακύμανση της συγκέντρωσης του Mg στη *C. nodosa* ακολουθεί αυτή της χλωροφύλλης (Boyd & Vickers 1971). Επίσης, μπορεί να οφείλεται σε αβιοτικούς παράγοντες (αλατότητα, pH, θερμοκρασία) και στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον (Rice & Lapointe 1981; Seeliger & Lacerda 1986; Malea 1993). Στην παρούσα μελέτη, δεν έγινε έλεγχος των αβιοτικών παραμέτρων, που θα μπορούσε να μας δώσει μία πιο ξεκάθαρη εικόνα για την πρόσληψη των στοιχείων από τη *C. nodosa*.

Το υψηλό περιεχόμενο του P στην *C. nodosa* και στις 2 περιοχές πιθανά να οφείλεται στην άμεση απορρόφησή του από τα φύλλα. Οι McRoy & Barsdate, 1970, στην έρευνά τους για την *Z. marina* αναφέρουν ότι τα φύλλα συμμετέχουν στην απορρόφηση του φωσφορικού άλατος που στην συγκεκριμένη περίπτωση το περιεχόμενο P στα φύλλα είναι υψηλότερο από τις ρίζες. Αυτός πιθανόν είναι και ο λόγος που το περιεχόμενο του φωσφόρου (P) είναι υψηλότερο στη *C. nodosa* και στις δύο περιοχές μελέτης, με μηχανισμούς που έχουν τα θαλάσσια φυτικά είδη (Demirezen & Aksoy, 2006; Harguinteguy et al., 2016).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

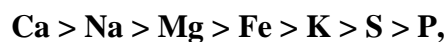
1. Στην περιοχή του Πτελεού το περιεχόμενο των χημικών στοιχείων σε ίζημα και *C. nodosa* σε φθίνουσα σειρά είναι :



$\mathbf{Na > K > Ca > Mg > S > Fe > P}$, αντίστοιχα.

- Το περιεχόμενο του Ca και του Fe είναι υψηλότερη στο ίζημα σε σχέση με την *C. nodosa*.
- Τα στοιχεία K, Mg, Na, P, S παρουσιάζουν υψηλότερο περιεχόμενο στο φανερόγαμο.

2. Στην περιοχή της Γλύφας το περιεχόμενο των χημικών στοιχείων σε ίζημα και *C. nodosa* σε φθίνουσα σειρά είναι :



$\mathbf{Ca > Na > Mg > Fe > S > K > P}$, αντίστοιχα.

- Στο ίζημα της Γλύφας έχουμε μεγαλύτερο περιεχόμενο Ca, Fe, Na, Mg και K σε σχέση με την *C.nodosa*.
- Το S έχει σχεδόν ίδια κατανομή τόσο για το ίζημα όσο και για την *C.nodosa*.
- Ο P παρατηρούμε ότι στην *C.nodosa* είναι σχετικά υψηλότερος σε σχέση με το ίζημα.

3. Σε ότι αφορά τα ιζήματα των δύο περιοχών σε φθίνουσα σειρά έχουμε :

Na > Ca > Fe > K > Mg > S > P (Πτελεός)

Ca > Na > Mg > Fe > K > S > P (Γλύφα).

- Οι συγκεντρώσεις των πέντε στοιχείων, Ca, Mg, Na, P και S , να είναι υψηλότερες σε σύγκριση με το ίζημα της περιοχής του Πτελεού με το Ca να υπερσχύει κατά πολύ .
- Τα στοιχεία Fe και K δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική διαφορά για τις 2 περιοχές.

4. Σε ότι αφορά τα φανερόγραμμα των δύο περιοχών σε φθίνουσα σειρά έχουμε :

Na > K > Ca > Mg > S > Fe > P, (Πτελεός)

Ca > Na > Mg > Fe > S > K > P, (Γλύφα).

- Τα στοιχεία K, Mg, Na, P και S είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στη περιοχή του Πτελεού από ότι της Γλύφας με το K και Na να έχουν τις σημαντικότερες διαφορές.
- Το περιεχόμενο των Ca και Fe είναι υψηλότερο στη Γλύφα.

Μελλοντικές έρευνες θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν για την εποχιακή συμπεριφορά της *C. nodosa* σε σχέση με τη συγκέντρωση των χημικών στοιχείων, καθώς και την απόθεση αυτών στο ίζημα. Ακόμη, μελέτες των Ca, Fe Na, K, P και S στα διάφορα τμήματα της *C. nodosa* καθώς και στο ίζημα και την υδάτινη στήλη θα μπορούσαν να μας δώσουν μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για τη συγκέντρωσή τους. Επίσης, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ενδεχόμενες επιβαρύνσεις του περιβάλλοντος από ανθρωπογενή δραστηριότητα, αλλά και φυσικά φαινόμενα.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αργυράκη Α., 2007. Σημειώσεις Αναλυτικής Γεωχημείας, ΕΚΠΑ, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας.
2. Θεοδώρου Α.Ι.(2004) Ωκεανογραφία. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα, p.137-189.
3. Κελεπερτζής Α. Ε. (2010) Εφαρμοσμένη Γεωχημεία. “Μακεδονικές Εκδόσεις”-Σ. Παρίκου & ΣΙΑ Ε.Ε.
4. Κελεπερτζής Α., Μητρόπουλος Π. (2013) Μαθήματα Γεωχημείας. Εκδόσεις Συμμετρία, p. 311.
5. Μαυρομάτης Β. (2003) Παρακολούθηση της συγκέντρωσης βαρών μετάλλων στο θαλασσίνο νερό και σε εμπορεύσιμα είδη οστράκων των κόλπων Καλλονής και Μούδρου του νομού Λέσβου, Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Επιστημών της Θάλασσας, Μυτιλήνη.
6. Παπαδογιάννης Ι., Σαμανίδου Β.Φ. (1996) Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Α΄ έκδοση, Εκδόσεις: Α. Σιμώνη –Σ. Χατζηπάνου Ο.Ε., Θεσσαλονίκη.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Boyd C. E. & D.H. Vickers (1971): Relationships between production, nutrient accumulation and chlorophyll synthesis in an *Eleocharia quadrangulata* population. Can. J. Bot., 49:883-888.
2. Brix H. & J. E. Lyngby (1983). The distribution of some metallic elements in eelgrass (*Zostera marina* L.) and sediment in Limfjord, Denmark Estuar. Coast. Shelf. Sci., 16: 455-467.
3. Buia, M.C. & Mazzella L. (1991). Reproductive phenology of the Mediterranean seagrasses *Posidonia oceanica* (L.) Delile, *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers., and *Zostera noltii* Hornem. Aquatic Botany 40: 343 – 362.
4. Cacador I., et al., (2000). Seasonal variation of Zn, Pd, Cu and Cd concentrations in the root-sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portucaloides* from Tagus estuary salt marshes. Mar. Environ. Res. 49, 279-290.
5. Cardwell A. J., et al., (2002). Metal accumulation in aquatic macrophytes from Southeast Queensland, Australia. Chemosphere 48, 653-663.
6. Caye G., & Meinesz A. (1985). Observations on the vegetative development, flowering and seeding of, *Cymodocea nodosa* (UCRIA) Ascherson on the Mediterranean coasts of France. Aquatic Botany, 22:277-279.
7. Demirezen, D, Aksoy, A., (2006). Common hydrophytes as bioindicators of iron and manganese pollutions. Ecol. Indic. 6, 388-393.

8. Earnshaw A. and Norman Greenwood (1997). Chemistry of the elements. Elsevier LTD.
9. Fitzgerald, E.J. et al., (2003). Copper and lead concentrations in salt marsh plants on the Suir Estuary, Ireland. *Environ. Pollut.* 123, 67-74.
10. Fritioff A., Greger M., (2006). Uptake and distribution of Zn, Cu, Cd and Pb in an aquatic plant *Potamogeton natans*. *Chemosphere* 63, 220-227.
11. Fritioff A. et al.(2005). Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submerged plants on the Suir Estuary, Ireland. *Environ. Pollut.* 123, 67-74.
12. Harguinteguy, C.A., et al., (2016). The macrophytes *Potamogeton pusillus* L. and *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdc. as potential bioindicators of a river contaminated by heavy metals. *Microchem. J.* 124, 228-234.
13. Harris Daniel C. (2011) Ατομική φασματοσκοπία. Στο: Ποσοτική Χημική Ανάλυση. Τόμος Β'. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης σελ 515-538).
14. Hartog C.D (1970) The sea-grasses of the World VerL· K Ned Akad
15. Hemminga, M.A. and Duarte, C.M. (eds) 2000. Seagrass Ecology. Cambridge University Press, pp 298.
16. Libes M. (1984). Teneur en pigments Chlorophylliens de *Posidonia oceanica* (Potamogetonaceae) et de ses epiphytes. Proc. Int. Workshop *Posidonia oceanica* beds. France, 1:261-269.
17. Malea P. (1993). Bioaccumulation of Aluminium in the seagrasses *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers, and *Posidonia oceanica* (L.) Delile in microalgae of the Gulf of the Antikyra (Greece). *Bot. Mar.* 36: 423-431.
18. Malea P., & Haritonidis S. (1994). Local Distribution and Seasonal Variation of Fe, Pb, Zn, Cu, Cd, Na, K, Ca, and Mg Concentrations in the Seagrass *Cymodocea nodosa* (UCRIA) ASCHERS. in the Antikyra Gulf, Greece. *Marine Ecology*, 16 (I) : 41-56.
19. Malea P., & Kevrekidis T. (2014). Trace element patterns in marine macroalgae. *Science of the Total Environment* , 494-495: 149-157.
20. Malea P., & Kevrekidis T. (2013). Trace element (Al, As, B, Ba, Cr, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, U and V) distribution and seasonality in compartments of the seagrass *Cymodocea nodosa*. *Science of the Total Environment*, 463-464: 611- 623.
21. Matthews D.J., et al., (2004). Zinc tolerance, uptake, accumulation and distribution in plants and protoplasts of five European populations of the wetland grass *Glyceria fluitans*. *Aquat. Bot.* 80, 39-52.
22. McRoy C. P., & Barsdate J. R. (1970). Phosphate absorption in eelgrass. *Limnology and Oceanography*, 15:6-13.
23. Morgan W.J. & Anders E. (1980). "Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury". *Proc. Natl. Acad. Sci.* 77 (12): 6973–6977.
24. Nienhuis, P.H., (1986). Background levels of heavy metals in nine tropical seagrass species in Indonesia. *Mar. Pollut. Bull.*, 17(11) :508-511.
25. Peduzzi, P., & A. Vukovic, (1990). Primary production of *Cymodocea nodosa* in the Gulf of Trieste(Northern Adriatic Sea): a comparison of methods. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 64: 197-207.
26. Ray, P. M., (1972). The living plant. Holt. Rinehart and Winston, Inc., pp 206.

27. Reboreda R., Cacador I., 2007. Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals stress. *Environ. Pollut.* 146, 147-154.
28. Reimann, C. & Caritat, P. de. 1998. *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist.*
29. Reizopoulou S., Nicolaidou, A. (2004). Benthic diversity of coastal brackish-water lagoons in western Greece. *Aquat. Conserv. Mar. Freshwater Ecosyst.* 14 (S1), S91-S102.
30. Rice, D.L. & B.E. Lapointe, 1981. Experimental outdoor studies with *Ulva fasciata*, Trace metal chemistry. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 54: 1-11.
31. Seelinger, U. & Lacerda, 1986. Uptake and release of copper and mercury by the alga *Ceramium brasiliense* Joly (Rodophyta, Ceramiales). *Rev. Bras. Bot.* 67(7)_ 1075-1088.
32. Sousa A.I. et al. (2008). Heavy metal accumulation in *Halimione portulacoides* : intra- and extra- cellular metal binding sites. *Chemospher* 70, 850-857.
33. Stoltz E., Greger M., (2002). Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environ. Exp. Bot.* 47, 271-280.
34. Tiller. K.G., R.H Merry, B.A. Zarcinas & T.J. Ward, (1989). Regional geochemistry of metal-contaminated surficial sediments and seagrasses in upper Spencer Gulf, South Australia. *Estuar Coast. Shelf. Sci.*, 28(473-493).
35. Van Loon J.C. (1985) *Selected Methods of Trace Metal Analysis – Biological and Environmental Samples*, J. Wiley & Sons, New York.
36. Ward, T. J. (1982). The distribution of cadmium in shallow marine sediments, flora and fauna near a lead smelter, Spencer Gulf, South Australia. *Proc. 3rd Int. Cadmium Conf. Cadmium 81*, Miami 88-93.
37. Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
38. Weltz B. and Melcher (1985). *Anal. Chem* 57,427-431.
39. Williams, J.M., et al., (1994). The occurrence and distribution of trace metals in halophytes. *Chemosphere* 28, 1189-1199.
40. Willis, J.M., et al., (2010). Growth response and tissue accumulation trends of herbaceous wetland plants specie exposed to elevated aqueous mercury levels. *Int. J. Phytoremediation* 12, 586-598.

7. ABSTRACT

The present thesis constitutes a geochemical survey to *Cymodocea nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) and to adjacent surface sediments, to seagrass beds in Pteleos of Magnesia and Glyfa of Phtiotis. The object of this study was to identify and evaluate the content of the elements Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S in surface sediments and *Cymodocea nodosa* regions in order to draw valuable conclusions on the content of these specific chemical elements of the areas and the possible origin of these, natural or anthropogenic.

Analyzes were made by the inductively coupled plasma mass spectrometry as an ionization source (ICP-MS). The research focused on seven elements Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S. The samples were collected from nine different points both for surface sediments and *Cymodocea nodosa* (Ucria) of each area.

The analyzes of the chemical elements were performed in the laboratory of the Department of Ichthyology and Aquatic Environment, University of Thessaly School of Agricultural Sciences with the method of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

In conclusion, the content of Ca, Fe, Na and Mg in the sediment of Glyfa is higher than in *C.nodosa* of the same area. Also, to both of the sampling areas the absorption of P and S were a bit higher in the angiosperm than in sediment. Moreover, is observed in sediment of Glyfa that the concentrations of five elements, Ca, Mg, Na, P, S, are higher on comparison with sediment of Pteleos with Ca being the predominant. To conclude, it is observed in phanerogams of Pteleos that the elements K, Mg, Na, P

and S are in higher concentration than those of Glyfa with K and Na having the most important differences.